Beiträge

zur

Beurteilung der Isomerie

der

Trithioaldehyde.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Emil Wörner

aus

Unteröwisheim (Amt Bruchsal).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Heidelberg.
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1895.

Referent: **Professor Dr. A. Michaelis.**

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0028

Geschwefelte Aldehyde sind schon sehr lange bekannt, doch wurde erst in neuerer Zeit nachgewiesen, unter welchen Bedingungen die Schwefelung am besten gelingt und welche Thiokörper sich bilden, wenn die Versuchsbedingungen wechseln.

A. W. Hofmann hat zuerst den Trithioformaldehyd (Trimethylensulfid) beschrieben und seine Darstellung aus Formaldehyd und Paraformaldehyd, sowie aus Rhodankalium und Senfölen gelehrt. (Ann. 145, 357—61, Ber. I, 176—79). Später zeigte er, dass die von Girard (Jahresber. f. Chem. 1856, 294) und Husemann (Ann. 126, 269) auf anderen Wegen erhaltenen Körper derselben Zusammensetzung mit dem von ihm erhaltenen Trithioformaldehyd identisch sind.

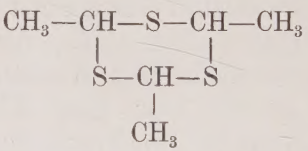
Baumann untersuchte die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd genauer und lehrte die Bedingungen kennen, durch welche eine ganze Reihe von verschiedenartigen schwefelhaltigen Produkten aus dem Formaldehyd erzeugt werden kann (Ber. XXIII, 60). Wohl erhielt einen polymeren Thioformaldehyd aus Schwefelwasserstoff und Hexamethylenamin (Ber. XIX, 2345), welcher keinen Trithioaldehyd enthält, wie Baumann und Fromm nachgewiesen haben (Ber. XXIV, 1469).

Der älteste bekannte Thioacetaldehyd ist das von Weidenbusch zuerst beschriebene Oel (Ann. 66, 152), welches ein Gemenge von polymeren Körpern mit Oxymerkaptanen darstellt (Baumann, Ber. XXIII, 1869) und beim Durchleiten von Salzsäuregas Trithioacetaldehyde liefert (Pinner, Ann. 66, 158 und Klinger, Ber. IX, 1893). A. W. Hofmann bewies durch Dampfdichtebestimmung, dass sich hierbei trimolekulare Körper bilden (Ber. III, 589).

Klinger beschrieb zwei Trithioacetaldehyde, welche er als α- und β-Trithioacetaldehyd bezeichnete, und führte den α-Körper durch Behandeln mit Acetylchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure in den β-Körper über (Berichte XXI, 1023).

Marckwald erhielt durch Kochen von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin mit Wasser einen mono- und einen tri-molekularen Thioacetaldehyd, welch letzteren er γ-Trithioacetaldehyd benannte; derselbe Körper bildete sich, wenn er auf den monomolekularen Körper Salzsäure einwirken liess (Ber. XIX, 1826). Baumann und Fromm zeigten indessen, dass der auf diesem Wege von Marckwald erhaltene γ-Trithioacetaldehyd lediglich den unreinen α-Trithioacetaldehyd Klinger darstellt (Ber. XXIV, 1463).

Die Frage nach der Konstitution dieser Trithioacetaldehyde ist von Klinger (l. c.), Guareschi (Ann. 222, 301) und Marckwald (l. c.) erörtert worden. Die genannten Autoren kamen zu dem übereinstimmenden Schluss, dass den bekannten Modifikationen der Trithioacetaldehyde dieselbe Konstitution zukommen müsse, welche von Kekulé und Zinke (Ber. III, 589) für den Paraldehyd zuerst aufgestellt worden war:



Da diese Formel sowohl dem α- als auch dem β-Trithioacetaldehyd zugeschrieben werden musste, blieb damals die Beziehung der beiden Trithioderivate zu einander noch unaufgeklärt.

Vom Benzaldehyd hat Laurent zuerst ein geschwefeltes Derivat dargestellt, indem er Schwefelammonium auf Bittermandelöl in alkoholischer Lösung einwirken liess (Ann. 37, 348). Denselben Körper, welcher als α-Thiobenzaldehyd bezeichnet wurde, erhielt Klinger durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Benzaldehydlösung (Bericht. IX, 1895). Ausserdem stellte

Klinger einen β-Thiobenzaldehyd dar, indem er die Benzollösung des Laurent'schen Körpers mit Jod versetzte (Ber. X, 1877). Baumann und Fromm leiteten in eine schwach salzsaure alkoholische Benzaldehydlösung Schwefelwasserstoff und bekamen dabei einen Thioaldehyd, welchen sie anfangs als γ-Thiobenzaldehyd beschrieben (Bericht. XXII, 2605). Später zeigten genannte Autoren durch eingehende Untersuchungen und Molekular-Gewichtsbestimmungen, dass sich vom Benzaldehyd ebenfalls nur zwei isomere Trithioderivate ableiten, welche in völliger Analogie zu den beiden Trithioacetaldehyden stehen. Sie unterschieden diese Körper als α- und β-Modifikation, wie das von Klinger schon früher bei den Trithioacetaldehyden geschehen war.

Aus den Molekulargewichtsbestimmungen ergab sich ferner, dass der früher sogenannte α-Thiobenzaldehyd Laurents und Klingers eine hochpolymere Modifikation darstelle, welcher die Formel $(C_7H_6S)_{10}$ oder $(C_7H_6S)_{12}$ zukommt. Sie wurde später schlechtweg als polymerer Thiobenzaldehyd von den beiden Trithioderivaten unterschieden (Ber. XXIV, 1439).

Baumann studierte im Verlauf dieser Untersuchungen eingehend die Art der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Aldehyde und stellte fest, dass dieselben immer zuerst Schwefelwasserstoff addieren. Bei den Aldehyden der Fettreihe gelingt es durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelwasserstoff sauerstofffreie, als Thiomerkaptane bezeichnete Körper zu gewinnen, welche Baumann durch Darstellung ihrer Thioäther und der daraus gebildeten Sulfone charakterisierte (Ber. XXIII, 1869). Etwas anders verläuft die weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Aldehyde der aromatischen Reihe. Hier werden aus den zuerst gebildeten Oxymerkaptanen durch Wasseraustritt polymere Thioaldehyde, welche meist ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen, gebildet. Wurden die Aldehyde bei Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entstanden immer zwei isomere Körper, welche sich durch Schmelzpunkt und

Löslichkeit unterschieden und von welchen der niedrigschmelzende in Benzollösung durch Jod leicht in den höher schmelzenden Körper umgewandelt wurde; nur Formaldehyd und Aceton lieferten immer nur je ein Trithioderivat (Ber. XXII, 1035 und l. c.).

Alle bekannten Trithioaldehyde und Trithioketone sind Substitutionsprodukte des von A. W. Hofmann entdeckten Trimethylensulfids. Die Bezeichnung dieser Körper als Thioaldehyde und -Ketone ist daher streng genommen inkorrekt, erleichtert aber das Verständnis der Beziehungen der geschwefelten Körper zu den Aldehyden und Ketonen, aus welchen sie gewonnen werden, und kann aus diesem Grunde gerechtfertigt erscheinen.

Dass die von Klinger und anderen aufgestellte Konstitutionsformel richtig ist, wird durch nichts sicherer bewiesen, als durch die Ueberführung der Trithioderivate in Trisulfone, welche Baumann und Camps beim Trithioformaldehyd (Ber. XXIII, 70) und Baumann und Fromm bei den Trithioacetaldehyden (Ber. XXIII, 2696) ausgeführt haben. Ein Verständnis für die Isomerieverhältnisse der α- und β-Trithioaldehyde wurde durch weitere Untersuchungen von Baumann und Fromm erschlossen, durch welche nachgewiesen wurde, dass diese Isomerien zur Klasse der stereochemischen Isomerie-Erscheinungen gehören.

Beweisend für diese Auffassung sind nach Baumann und Fromm folgende Punkte:

1) Die Thatsache, dass sämtliche Aldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds je zwei isomere Trithioaldehyde liefern, während Formaldehyd und Aceton bei jeder Art der Schwefelung immer nur je ein Trithioderivat geben.

2) Die Bedingungen, unter welchen die beiden isomeren Trithioderivate nebeneinander gebildet werden.

3) Das Verhalten aller α-Trithioaldehyde, welche durch Jod, Acetylchlorid, konzentrierte Schwefelsäure in die beständigere β-Modifikation übergeführt werden.

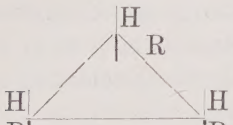
Die Isomerie der Trithioaldehyde ist nach den genannten Autoren lediglich bedingt durch die ringförmige

Bindung von drei Kohlenstoffatomen, so zwar, dass hierbei der Schwefel für die Isomerie selbst nicht in Betracht kommt.

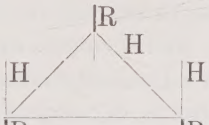
Die Stereoisomerie der Trithioaldehyde ist demnach in derselben Weise zu erklären, wie die von Bayer zuerst bei den Hydrophtalsäuren beobachteten Isomerieerscheinungen (Ann. 245, 128), welche auf Derivate des Hexamethylens sich beziehen, während sich die stereoisomeren Trithioaldehyde wie Derivate des Trimethylens verhalten.

Bei den unmittelbaren Substitutionsprodukten des Trimethylens sind Raumisomerien zuerst von Buchner beobachtet worden. Er erhielt bei den Trimethylen 1,2 Dicarbonsäuren zwei stereoisomere Formen, deren eine, die maleinoide oder „cis"-Form, beide Carboxyle auf ein und derselben Seite des Ringes, deren andere, die fumaroide oder „cis-trans"-Form je eine Carboxylgruppe auf jeder Seite der Ringebene enthält (Ber. XXIII, 701).

Camps (Ber. XXIV, 1427) hat sich ein gutes Bild von der Stereoisomerie der Trithioaldehyde dadurch verschafft, dass er die drei Kohlenstoffatome des Trithiomethylenringes an die Spitzen eines Dreiecks setzte, auf die Seiten zwischen die Kohlenstoffatome den Schwefel eintrug und die ungleichartigen Substituenten durch starke oder schwache Striche bezeichnete, die, je nachdem sie nach oben oder unten gezogen waren, räumlich nach vorn oder hinten liegend zu betrachten sind. Nachstehende, räumlich aufzufassende Bilder zeigen ohne weiteres, dass bei den Trithioaldehyden, welche die Gruppen CHR dreimal enthalten, zwei und nur zwei stereoisomere Formen existieren können und müssen:

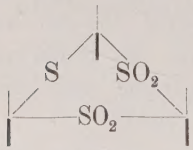


„cis"-Form.

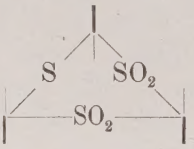


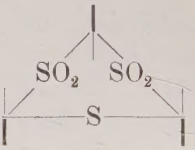
„cis-trans"-Form.

Man muss annehmen, dass die α-Körper der „cis"-Form entsprechen, bei welcher sich die gleichartigen Substituenten in der labilen Nahestellung befinden, während die beständigeren β-Körper die „cis-trans"-Form darstellen, bei welcher die gleichartigen Substituenten in der stabileren Fernstellung stehen. Einen direkten Beweis für diese Auffassung hätten die Oxydationsprodukte der Trithioaldehyde liefern können. Wie bereits erwähnt, erhält man aus denselben Trisulfone und Disulfonsulfide. Betrachtet man die räumliche Konfiguration der Trithioaldehyde, so erhellt sofort, dass die „cis-trans"-Form zwei Disulfonsulfide ergeben kann, während die „cis"-Form nur eine Möglichkeit zulässt, wie aus nachstehenden Figuren sich leicht ersehen lässt:



„cis"-Form.





„cis-trans"-Form.

Baumann hat diese Frage eingehend untersucht und dabei gefunden, dass der α- und der β-Trithioacetaldehyd nur ein und dasselbe Disulfonsulfid liefern (Ber. XXVI, 2073). Die Erscheinungen der Stereoisomerie verschwinden in den Oxydationsprodukten überhaupt völlig, denn die aus dem α- und β-Trithioacetaldehyd erhaltenen Trisulfone sind ebenfalls identisch, wie Lomnitz neuerdings nachgewiesen hat (Rostock. Inaug.-Diss. und Ber. XXVII, 1667).

Baumann und Fromm untersuchten das Verhalten von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Methyl- und Isobutylsalicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure und erhielten in all diesen Fällen, je nach Konzentration der Säure und Temperatur der Aldehydlösung, zwei stereoisomere Trithioderivate, eine niedriger schmelzende α-Form und eine höher schmelzende β-Form.

Die Trithioaldehyde der aromatischen Reihe lassen sich durch Kaliumpermanganat nicht zu Trisulfonen oxy-

dieren, weil aus ihnen hierbei der Schwefel in Form von Schwefelsäure abgespalten wird.

Während in allen oben genannten Fällen leicht zwei isomere Trithioaldehyde erhalten wurden, hat Kopp später davon abweichende Beobachtungen gemacht. Es gelang ihm nicht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die drei isomeren Oxybenzaldehyde je zwei Trithioderivate zu gewinnen, sondern er erhielt immer nur je eines, welches durch Jod nicht verändert und deshalb als β-Modifikation bezeichnet wurde (Ann. 277, 342). Da Baumann und Fromm vom Methyl-, Isobutylsalicylaldehyd und Anisaldehyd sowohl die α- wie die β-Trithioderivate erhalten hatten, so konnte das Ausbleiben der Isomerieerscheinungen — Fehlen der α-Form — nicht wohl anders als durch den Einfluss der nicht substituierten Hydroxylgruppe bedingt sein. Einige Versuche schienen ferner dafür zu sprechen, dass auch bei den benzoylierten Oxybenzaldehyden in jedem Falle nur ein Trithioderivat erzielt werden kann, indessen ist diese Erscheinung bei den Benzoylderivaten noch nicht genügend sicher gestellt.

Dieses eigentümliche Verhalten der Oxybenzaldehyde legte die Frage nahe, ob und welche anderen Substituenten im Molekül des Benzaldehyds auf das Zustandekommen der Isomerie der Trithioderivate von Einfluss sind.

Ueber die Ergebnisse der Untersuchung dieser Frage, mit welcher mich Herr Professor Baumann, mein hochverehrter Lehrer, betraute, soll in Nachstehendem berichtet werden.

I. Versuche mit Paroxybenzaldehyd.

Bevor weitere Versuche mit substituierten Benzaldehyden unternommen wurden, galt es in erster Linie durch möglichst eingehende Versuche festzustellen, ob die von Kopp gemachten Beobachtungen unbedingt richtig waren.

Zu diesem Zwecke wurden 10% alkoholische Lösungen von Paroxybenzaldehyd mit wechselnden, aber stets geringen Mengen von alkoholischer Salzsäure (5—10%) ver-

setzt, damit hierdurch die Bildung der α-Modifikation möglichst begünstigt werde. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes fand aus dem gleichen Grunde bei einer möglichst niederen Temperatur (—20°) statt. Wie Baumann und Fromm gezeigt haben, wird unter diesen Bedingungen nur die α-Modifikation gebildet, während die β-Modifikation so gut wie gar nicht entsteht. Nachdem die Lösungen 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren, schieden sich wenige nadelförmige Krystalle ab. Zur Abscheidung der geschwefelten Produkte wurde Wasser allmählig hinzugesetzt, so lange bis die dabei gebildeten Krystalle sich nicht weiter vermehrten. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei jeder einzelnen Krystallisation wurde Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen Jod in Jodäthyl untersucht. Dabei zeigte sich, dass immer, auch bei der sorgfältigsten Aufarbeitung aller Mutterlaugen, nur der von Kopp schon beschriebene β-Körper von dem Schmelzpunkt 215° vorhanden war.

Lässt man das Kondensationsmittel ganz weg und leitet Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Paroxybenzaldehyd, so findet die Schwefelung nur sehr langsam statt. Nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff hatte der Aldehyd noch keinen Schwefel gebunden. Nach sechs Stunden fanden sich ganz geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen, deren Menge allmählig zunahm. Nach acht- bis zehntägigem Stehen im verschlossenen Gefässe lieferte die gesättigte Lösung auf Zusatz von Wasser weisse, verfilzte Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 215° schmolzen, mithin den Schmelzpunkt des β-Trithioparoxybenzaldehyds zeigten. Auch hier konnte kein anderes schwefelhaltiges Produkt nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen unveränderten Paroxybenzaldehyds, welche sich stets der Schwefelung entzogen. Beim Benzoylieren lieferten die Nadeln ein Benzoylprodukt, welches bei 225° schmolz, mithin ebenfalls mit dem Benzoyl-β-Trithioparoxybenzaldehyd Kopps identisch war.

Diese Bildung des reinen β-Trithiokörpers ohne Beimengung von polymeren Körpern und ohne dass ein Kondensationsmittel zugegen war, ist sehr bemerkenswert, weil dadurch der Paroxybenzaldehyd sich wesentlich von den anderen, bisher untersuchten Aldehyden der aromatischen Reihe unterscheidet.

Der β-Trithioparoxybenzaldehyd krystallisiert wie die meisten β-Trithioderivate mit Krystallbenzol, von welchem er zwei Moleküle aufnimmt. Kopp hat früher gefunden, dass der β-Körper mit drei Molekülen Krystallalkohol krystallisiert. Der β-Trithioparoxybenzaldehyd ist in Benzol fast ganz unlöslich; kocht man ihn aber mit Benzol, so wird letzteres, ohne dass zuvor eine Lösung erfolgt, aufgenommen. Dabei bemerkt man, dass das Volum des ungelösten Körpers in Benzol plötzlich sich vermehrt. Die an der Luft getrockneten Krystalle verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Teil des Benzols.

Die Analysen gaben nachstehende Werte:

I. 0,732 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100°, später bei 130—140° 0,198 g Benzol = 27,05 %.

Berechnet für $(C_{21}H_{18}S_3O_3 + 2C_6H_6)$	Gefunden
Benzol 27,46 %	27,05 %

II. 0,2470 g benzolfreie Substanz ergaben 0,550 g Kohlensäure = 60,72 % Kohlenstoff und 0,1056 g Wasser = 4,69 % Wasserstoff.

III. 0,1233 g benzolfreie Substanz lieferten 0,2080 g Bariumsulfat = 23,11 % Schwefel.

Berechnet für $(C_{21}H_{18}O_3S_3)$		Gefunden II.	III.
C	60,87 %	60,72 %	—
H	4,35 „	4,69 „	—
S	23,19 „	—	23,11 %
O	11,59 „	—	—
	100,00		

Durch vorstehende Versuche war die Richtigkeit der Kopp'schen Beobachtung, dass sich bei den Oxybenzaldehyden nur ein Trithiokörper bildet, erwiesen. Aus dem

Umstande, dass dieses eine Trithioderivat durch Jod nicht verändert wurde, hat schon Kopp geschlossen, dass in ihm die β-Modifikation vorliege. Ein direkter Beweis fehlte aber noch. Es schien mir nicht unwichtig, diese Frage durch einen exakten Versuch zur Entscheidung zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde der Paroxybenzaldehyd benzyliert. Leicht lässt sich der Benzylparoxybenzaldehyd ($C_6H_4CHOOC_7H_7$) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure in das α- und β-Trithioderivat verwandeln, welche in Löslichkeit und Schmelzpunkt erhebliche Unterschiede zeigen. Andererseits wurde aus dem Trithioparoxybenzaldehyd in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Benzylchlorid ein Tribenzylderivat erhalten, welches mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd gewonnenen β-Trithiokörper identisch war.

II. Versuche mit Benzylparoxybenzaldehyd.

Schüttelt man die stark alkalische Lösung des Paroxybenzaldehyds in 10 % Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid, bis der Geruch des letzteren beinahe verschwunden ist, und vertreibt den Rest des Benzylchlorids mit Wasserdampf, so erhält man den Benzylkörper als gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der alkalischen Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether noch eine kleine Menge des Benzylprodukts entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man es in kurzen derben Nadeln, welche bei 72° schmelzen.

Sie lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser.

Analyse:

0,2004 g Substanz lieferten 0,5826 g Kohlensäure = 79,24 % Kohlenstoff und 0,1086 g Wasser = 6,02 % Wasserstoff.

Berechnet für ($C_{14}H_{12}O_2$)		Gefunden
C	79,24 %	79,24 %
H	5,66 „	6,02 „
O	5,09 „	
	99,99.	

Zur Gewinnung des *α*-Trithiobenzylparoxybenzaldehyds sättigt man 5 % alkoholische Lösungen von Benzylparoxybenzaldehyd nach Vermischen mit $^1/_4$ Volum alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur mit Schwefelwasserstoff. Nach kurzer Zeit beginnen Krystalle des Thiokörpers sich abzuscheiden, welche sich nach sechs bis achtstündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nicht mehr vermehren. Die abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Krystalle werden in heissem Benzol aufgenommen. Die heisse Benzollösung liefert beim Erkalten Nadeln, welche durch Absaugen von der Benzolmutterlauge getrennt werden. Die keine Krystalle mehr liefernde Mutterlauge wird völlig verdunstet und der trockene Rückstand mehrmals aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann weisse Nadeln des *α*-Trithiobenzylparoxybenzaldehyds, welche bei 127° schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, sehr leicht in Aceton und Benzol.

Durch Jod wird der *α*-Körper leicht in den *β*-Körper übergeführt.

Analysen:

I. 0,2064 g Substanz lieferten 0,5556 g Kohlensäure = 73,40 % Kohlenstoff und 0,0992 g Wasser = 5,34 % Wasserstoff.

II. 0,1087 g Substanz lieferten 0,1105 g Bariumsulfat = 13,88 % Schwefel.

Berechnet für ($C_{14}H_{12}OS)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	73,68 %	73,40 %	—
H	5,26 „	5,34 „	—
O	7,02 „	—	—
S	14,03 „	—	13,88 %.
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,141	10,0	0,15°

Molekulargw. berechnet für $(C_{14}H_{12}OS)_3$	Gefunden
684	658.

Der β-Trithiobenzylparoxybenzaldehyd scheidet sich aus den Benzollösungen des geschwefelten Produkts, welches bei der Gewinnung des α-Körpers erhalten wird, in weissen Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol schmelzen sie bei 198 bis 199°. Sie enthalten zwei Moleküle Krystallbenzol, verlieren aber einen grossen Teil desselben schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der β-Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der α-Trithioaldehyd.

Bei Anwendung von $^1/_4$ Volum alkoholischer Salzsäure als Kondensationsmittel wird fast gleichviel α- und β-Körper gebildet. Die Gesamtausbeute an Trithioprodukt ist nahezu quantitativ.

Die Analysen ergaben:

I. 0,720 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 120° 0,137 g Benzol = 19,02 %.

Berechnet für $(C_{14}H_{12}OS)_3 + (C_6H_6)_2$	Gefunden
Benzol 18,57 %	19,02 %.

II. 0,153 g benzolfreie Substanz ergaben 0,412 g Kohlensäure = 73,52 % Kohlenstoff und 0,0738 g Wasser = 5,35 % Wasserstoff.

III. 0,1008 g benzolfreie Substanz lieferten 0,1047 g Bariumsulfat = 14,18 % Schwefel.

	Berechnet für $(C_{14}H_{12}OS)_3$	Gefunden II.	Gefunden III.
C	73,68 %	73,52 %	—
H	5,26 „	5,35 „	—
O	7,02 „	—	—
S	14,03 „	—	14,18 %
	99,99		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,202	10,0	0,215°

Molekulargw. berechnet für $(C_{14}H_{12}OS)_3$	Gefunden
684	673.

Beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von β-Trithioparoxybenzaldehyd in 10% Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid erhält man nach 12—24 Stunden weisse, krystallinische Abscheidungen des Benzylprodukts, welches abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Die trockene Substanz wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisiert, wodurch sie in weissen Nadeln erhalten wird, welche bei 198—99° schmelzen. Sie sind mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd erhaltenen β-Trithiokörper identisch.

Beim Benzylieren des Trithioparoxybenzaldehyds ist jedes Erwärmen zu vermeiden, weil die Natronlauge den Oxybenzaldehyden in der Wärme Schwefel entzieht.

III. Versuche mit Vanillin.

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Vanillin mit Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Lösung zwar dunkler, es geht jedoch kein Schwefel in das Vanillin, selbst nicht wenn die gesättigte Lösung mehrere Tage im verschlossenen Gefässe steht. Die Bildung eines Thioprodukts gelingt dagegen leicht, wenn der alkoholischen Vanillinlösung nur 3—5% alkoholische Salzsäure zugesetzt wird.

Das Trithiovanillin gewinnt man leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, salzsaure Lösung von Vanillin. Schon nach kurzer Zeit erhält man dabei krystallinische Abscheidungen, welche sich nach mehrstündigem Stehen zu fast quantitativer Ausbeute vermehren, da nur ganz geringe Mengen Vanillin sich hierbei der Schwefelung entziehen. Das geschwefelte

Produkt lässt sich aus heissem Alkohol, besser aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisieren und bildet dann weisse Nadeln, welche bei 220° sich rot zu färben beginnen und bei 235—37° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Bei der sorgfältigen und vollständigen Aufarbeitung aller Mutterlaugen wurde immer nur der bei 235—37° schmelzende Körper gewonnen.

Das Trithiovanillin löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, leichter in Chloroform und Aceton.

Kocht man die Krystalle mit Benzol, so nehmen sie zwei Moleküle Krystallbenzol auf.

Analysen:

I. 0,4175° benzolhaltige Substanz verloren bei 100° 0,0995 g Benzol = 23,83 %.

Berechnet für $(C_8H_8O_2S)_3 + 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 23,63 %	23,83 %.

II. 0,1931 g benzolfreie Substanz ergaben 0,404 g Kohlensäure = 57,01 % Kohlenstoff und 0,088 g Wasser = 5,02 % Wasserstoff.

III. 0,095 g benzolfreie Substanz lieferten 0,135 g Bariumsulfat = 19,40 % Schwefel.

Berechnet für $(C_{24}H_{24}S_3O_6)$		Gefunden	
		II.	III.
C	57,14 %	57,01 %	—
H	4,77 „	5,02 „	—
S	19,04 „	—	19,4 %
O	19,04 „	—	—
	99,99.		

Vom Vanillin ist also auch nur ein — gegen Jod beständiges — Trithioderivat zu erhalten, was im Einklange mit den Erfahrungen bei den übrigen Oxybenzaldehyden steht.

Kocht man das Trithiovanillin mit Aetzkali, so wird ebenfalls Schwefel abgespalten.

Trithiobenzoylvanillin.

Schüttelt man die Lösung des Trithiovanillins in überschüssiger 10 % Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so erhält man ein festes Benzoylprodukt, welches durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Es bildet weisse Nädelchen, welche bei 155° zu sintern beginnen und bei 164° schmelzen.

Leitet man in die alkoholisch salzsaure Lösung von Benzoylvanillin Schwefelwasserstoff, so erhält man denselben Körper vom Schmelzpunkt 164° in reichlicher Ausbeute. Auch in diesem Falle konnte die Bildung der α-Modifikation nicht nachgewiesen werden.

Das Trithiobenzoylvanillin ist in Chloroform und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol, nur sehr wenig in Alkohol und Aether.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1870 g Substanz lieferten 0,4479 g Kohlensäure = 65,32 % Kohlenstoff und 0,0768 g Wasser = 4,56 % Wasserstoff.

II. 0,234 g Substanz lieferten 0,5663 g Kohlensäure = 65,94 % Kohlenstoff und 0,0955 g Wasser = 4,52 % Wasserstoff.

III. 0,1032 g Substanz lieferten 0,0871 g Bariumsulfat = 11,56 % Schwefel.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O_3S)_3$		Gefunden I.	II.	III.
C	66,17 %	65,32 %	65,94 %	—
H	4,41 „	4,56 „	4,52 „	—
O	17,65 „	—	—	—
S	11,76 „	—	—	11,56 %
	99,99.			

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,173	10,0	0,15°

Molekulargw. berechnet für $(C_{45}H_{36}O_9S_3)$	Gefunden
816	807.

Das zu obigen Versuchen nötige Benzoylvanillin wurde durch Schütteln von äquivalenten Mengen Vanillin und Benzoylchlorid mit viel überschüssiger 10 % Natronlauge dargestellt. Das rohe Benzoylprodukt wird abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weisse, geschmack- und geruchlose Nädelchen, welche bei 75° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, etwas schwerer in Benzol und nur ganz wenig in Wasser.

Tiemann und Haarmann erwähnen gelegentlich, dass das Vanillin ein Benzoylderivat bilde, haben das Produkt selbst aber nicht genauer untersucht (Ber. VII, 620).

Da der Körper noch nicht analysiert zu sein scheint, mögen die von mir gefundenen Werte hier Platz finden.

0,220 g Substanz ergaben 0,5660 g Kohlensäure = 70,13 % Kohlenstoff und 0,0950 g Wasser = 4,77 % Wasserstoff.

	Berechnet für $(C_{15}H_{12}O_4)$	Gefunden
C	70,31 %	70,13 %
H	4,68 „	4,77 „
O	25,00 „	—
	99,99.	

IV. Versuche mit Methylvanillin.

(Dimethylprotocatechualdehyd.)

Das Methylvanillin wurde nach der von Tiemann gegebenen Vorschrift durch Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist gewonnen (Ber. VIII, 1135).

Während beim Vanillin nur ein Trithioderivat erhalten wurde, welches der β-Modifikation entspricht, kann man vom Methylvanillin mit Leichtigkeit beide stereoisomere Formen erzeugen.

α-Trithiomethylvanillin. 5 g Methylvanillin werden in 90 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm alkoholischer

Salzsäure versetzt. Die auf —15 bis 20° abgekühlte Mischung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle ab, und nach wenigen Stunden ist die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Die Mutterlauge liefert nach Fällen mit Wasser noch eine kleine Menge Substanz. Zur Trennung des α- und β-Körpers wird die trockene Substanz mit kaltem Benzol digeriert, dabei löst sich nur der α-Körper, während die β-Modifikation ungelöst bleibt. Versetzt man die Benzollösung vorsichtig mit Alkohol, so erhält man kleine Nadeln des α-Trithiomethylvanillins, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol rein erhalten werden. Sie schmelzen bei 168°.

Der Körper ist in Benzol ungemein leicht löslich, schwerer in Chloroform und Aceton, sehr schwer in Alkohol.

Versetzt man die Benzollösung mit etwas Jod, so erstarrt dieselbe fast momentan zu Nadeln des β-Körpers.

Analysen:

I. 0,1340 g Substanz lieferten 0,2896 g Kohlensäure = 58,88 % Kohlenstoff und 0,0682 g Wasser = 5,59 % Wasserstoff.

II. 0,132 g Substanz lieferten 0,1667 g Bariumsulfat = 17,27 % Schwefel.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2S)_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	59,34 %	58,88 %	—
H	5,49 „	5,59 „	—
O	17,58 „	—	—
S	17,58 „	—	17,27 %
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,128	10,0	0,16°

Molekulargw. berechnet für $(C_{27}H_{30}O_6S_3)$	Gefunden
546	560.

Nach dem geschilderten Verfahren erhält man ungefähr $^1/_{10}$ der α-Modifikation und $^9/_{10}$ der β-Modifikation vom Gewichte des angewandten Methylvanillins.

Zur Darstellung des β-Trithiomethylvanillins lässt man Schwefelwasserstoff auf eine 5 % alkoholische Methylvanillinlösung, welcher das gleiche Volum alkoholische Salzsäure zugefügt wurde, einwirken. Das geschwefelte Produkt scheidet sich hierbei rascher ab und enthält nur noch Spuren des α-Körpers. Das ausgeschiedene Thioprodukt wird aus heissem Benzol umkrystallisiert. Man erhält das β-Trithiomethylvanillin in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 220° schmelzen und zwei Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen legte den Gedanken nahe, ob vielleicht Krystallthiophen an Stelle des Krystallbenzols in das Molekül der Trithioaldehyde eintreten könnte. Das ist in der That der Fall. Wird das benzolfreie β-Trithiomethylvanillin in heissem Thiophen gelöst, so erhält man beim Erkalten weisse Nadeln, welche zwei Moleküle Krystallthiophen enthalten.[1])

I. 0,5762 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 150° 0,1295 g Benzol = 22,47 %.

Berechnet für $(C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2C_6H_6)$	Gefunden
Benzol 22,22 %	22,47 %.

II. 0,4135 g thiophenhaltige Substanz verloren bei 120° 0,0985 g Thiophen = 23,82 %.

Berechnet für $(C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2C_4H_4S)$	Gefunden
Thiophen 23,52 %	23,82 %.

1) Ein Versuch mit β-Trithiobenzaldehyd zeigte, dass auch in diesem an Stelle von einem Molekül Krystallbenzol ein Molekül Thiophen treten kann. 0,422 g der aus heissem Thiophen erhaltenen Nädelchen verloren bei 100° 0,0805 g Thiophen = 19,07 %.

Berechnet für $(C_{21}H_{18}S_3 + C_4H_4S)$	Gefunden
Thiophen 18,66 %	19,07 %.

Die Analysen des benzolfreien β-Trithiomethylvanillins ergaben:

I. 0,2011 g Substanz gaben 0,4360 g Kohlensäure = 59,07 % Kohlenstoff und 0,1036 g Wasser = 5,71 % Wasserstoff.

II. 0,084 g Substanz gaben 0,1082 g Bariumsulfat = 17,61 % Schwefel.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2S)_3$		Gefunden I.	II.
C	59,34 %	59,07 %	—
H	5,49 „	5,71 „	—
O	17,58 „	—	—
S	17,58 „	—	17,61 %.
	99,99		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,120	10,0	0,15°

Molekulargw. berechnet für $(C_{27}H_{30}O_6S_3)$	Gefunden
546	560.

V. Versuche mit Piperonal.

(Protocatechualdehydmethylenäther.)

Die Trithioderivate des Piperonals verhalten sich fast völlig wie die des Methylvanillins, nur bildet sich der α-Körper leicht und reichlicher als bei letzterem.

Zur Gewinnung des α-Trithiopiperonals werden 10 g Piperonal in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm alkoholischer Salzsäure vermischt und die auf −15° abgekühlte Mischung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von weissen Krystallen, welche nach einigen Stunden die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. In der Mutterlauge bewirkt Wasserzusatz nur noch eine ganz geringe Trübung und

Abscheidung von geschwefelten Produkten. Der trockenen Substanz wird durch lauwarmes Benzol der α-Körper entzogen. Die Benzollösung wird eingeengt — wobei sich anfänglich noch Krystallnadeln des β-Körpers abscheiden, welche abfiltriert werden — und zum Schluss völlig verdunstet. Der weisse Rückstand wird zur weiteren Reinigung in Chloroform aufgenommen und mit dem 2—3fachen Volum Alkohol versetzt. Aus der anfangs trüben Mischung scheiden sich bald weisse Nädelchen ab, welche wiederholt in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt werden, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr verändert. Das α-Trithiopiperonal schmilzt bei 183°.

Es löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

Setzt man zur konzentrierten Benzollösung des α-Körpers etwas Jod, so scheiden sich fast momentan Nadeln des β-Körpers aus.

Analysen:

I. 0,2119 g Substanz lieferten 0,4485 g Kohlensäure = 57,71 % Kohlenstoff und 0,0708 g Wasser = 3,68 % Wasserstoff.

II. 0,132 g Substanz lieferten 0,1820 g Bariumsulfat = 18,86 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_6O_2S)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	57,83 %	57,71 %	—
H	3,62 „	3,68 „	—
O	19,27 „	—	—
S	19,27 „	—	18,86 %.
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,221	10,0	0,3°

Molekulargew. berechnet für $(C_{24}H_{18}O_6S_3)$	Gefunden
498	514.

Die Ausbeute an α-Körper beträgt ungefähr 50 % vom Ausgangsmaterial.

β-Trithiopiperonal. Will man dieses ausschliesslich gewinnen, so vermischt man die weingeistigen Piperonallösungen mit dem $1-1^1/_2$ fachen ihres Volumens an alkoholischer Salzsäure und lässt dann Schwefelwasserstoff einwirken. Unter diesen Bedingungen findet die Abscheidung des Thiokörpers sehr rasch statt, und die ganze Ausbeute besteht aus dem β-Körper. Das abgesaugte und getrocknete geschwefelte Produkt wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisiert. Das β-Trithiopiperonal bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 220—225° anfangen sich zu röten und bei 236° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Der β-Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der α-Körper. Die Nadeln, welche aus heissem Benzol beim Erkalten anschiessen, enthalten drei Moleküle Krystallbenzol, welches zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegen an der Luft entweicht.

Analysen:

I. 1,204 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100°, später 140° 0,378 g Benzol = 31,39 %.

II. 2,341 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 140° 0,741 g Benzol = 31,65 %.

Berechnet für $(C_8H_6O_2SC_6H_6)_3$		Gefunden	
Benzol	31,96 %	31,39 %	31,65 %.

III. 0,2432 g benzolfreie Substanz ergaben 0,5602 g Kohlensäure = 57,44 % Kohlenstoff und 0,0844 g Wasser = 3,82 % Wasserstoff.

IV. 0,1402 g Substanz gaben 0,1953 g Bariumsulfat = 19,04 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_6O_2S)_3$		Gefunden	
		III.	IV.
C	57,83 %	57,44 %	—
H	3,62 „	3,82 „	—
O	19,27 „	—	—
S	19,27 „	—	19,04 %
	99,99.		

Molekularbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,102	10,0	0,14°

Molekulargewicht berechnet für $C_{24}H_{18}O_6S_3$	Gefunden
498	510.

VI. Versuche mit Gentisinaldehyd.

Der Gentisinaldehyd wurde nach dem Verfahren von Tieman und Reimer hergestellt.

Zur Darstellung des Trithiogentisinaldehyds sättigt man eine Lösung von 5 g Gentisinaldehyd in 20 ccm Alkohol und 20 ccm alkoholischer Salzsäure bei −20° mit Schwefelwasserstoff und stellt in verschlossenem Gefässe 24 Stunden bei Seite. Dabei findet keine Abscheidung statt. Die klare Lösung wird mit dem doppeltem Volum Chloroform oder Aceton vermischt, worauf sich nach kurzer Zeit glänzende Krystallnadeln des Trithiogentisinaldehyds ausscheiden, welche abfiltriert und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Chloroform gereinigt werden.

Der Trithiogentisinaldehyd stellt kleine, weisse Nadeln dar, welche sich bei 180° dunkel färben und bei 190° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform, Aceton und Benzol.

Lässt man die konzentrierte weingeistige Lösung des reinen Körpers an der Luft langsam verdunsten, so erhält man kleine, weisse Nädelchen, welche zwei Moleküle Krystallalkohol enthalten. Dagegen gelang es nicht, die Aufnahme von Krystallbenzol zu bewirken, was vielleicht durch die Unlöslichkeit dieses Körpers in Benzol seine Erklärung findet.

0,420 g alkoholhaltige Substanz verloren bei 120° 0,0554 g Alkohol = 13,2 %.

Berechnet für $(C_{21}H_{18}O_6S_3 + 2\,C_2H_5OH)$	Gefunden
Alkohol 12,83 %	13,2 %.

Gegen Jod in Jodäthyl ist der Körper beständig.

Beim Kochen mit Aetzkali und Bleiacetat bildet sich schwarzes Schwefelblei, indem auch hier Schwefel abgespalten wird.

Die Analysen der alkoholfreien Substanz lieferten nachstehende Werte:

I. 0,2094 g Substanz lieferten 0,4176 g Kohlensäure = 54,34 % Kohlenstoff und 0,082 g Wasser = 4,34 % Wasserstoff.

II. 0,1765 g Substanz gaben 0,2642 g Bariumsulfat = 20,50 % Schwefel.

Berechnet für $(C_7 H_6 O_2 S)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	54,54 %	54,34 %	—
H	3,89 „	4,34 „	—
S	20,78 „	—	20,50 %
O	20,78 „	—	—
	99,99.		

Die Ausbeuten betragen ungefähr 50 % des verwendeten Aldehyds.

Neben dem beschriebenen Trithioderivat liess sich kein zweites isomeres Produkt nachweisen; dagegen lieferte der dimethylirte Gentisinaldehyd wiederum die α- und β-Modification.

α-Trithiodimethylgentisinaldehyd. Schwefelt man weingeistige 5 % Lösungen von Dimethylgentisinaldehyd, denen zuvor $^1/_4$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, bei niederer Temperatur, so erhält man krystallinische Abscheidungen, welche aus einem Gemenge des α- und des β-Trithiodimethylgentisinaldehyds bestehen. Das trockene geschwefelte Produkt wird in heissem Benzol aufgenommen und die beim Erkalten und teilweisen Verdunsten sich abscheidenden Krystallisationen des β-Körpers durch Abfiltrieren entfernt. Die Mutterlauge wird dann völlig verdunstet und der ganz trockene Rückstand mit heissem Alkohol, dem 5—10 % Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Beim Verdunsten des Chloroforms und Alkohols

scheidet sich der α-Körper als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt zeigt.

Der so gewonnene α-Trithiodimethylgentisinaldehyd stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 95—96° schmilzt. Er löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Jod lagert den α-Körper leicht in den β-Körper um.

Analysen:

I. 0,224 g Substanz lieferten 0,4848 g Kohlensäure = 59,01 % Kohlenstoff und 0,0125 g Wasser = 5,58 % Wasserstoff.

II. 0,132 g Substanz lieferten 0,1667 g Bariumsulfat = 17,27 % Schwefel.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2S)_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	59,34 %	59,01 %	—
H	5,49 „	5,58 „	—
O	17,58 „	—	—
S	17,58 „	—	17,27 %.
	99,99 %		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,241	10,0	0,3°

Molekulargew. berechnet für $C_{27}H_{30}O_6S_3$	Gefunden
546	560.

Der β-Trithiodimethylgentisinaldehyd krystallisiert aus den heissen Benzollösungen, wie oben erwähnt, und wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol in weissen Nädelchen erhalten, welche bei 180° schmelzen. Sie enthalten zwei Moleküle Krystallbenzol, verlieren einen grossen Teil aber schon beim Liegen an der Luft, während der Rest erst nach längerem Trocknen bei 120° weggeht.

Der β-Körper löst sich ziemlich schwer in kaltem Chloroform, leichter in der Wärme, ziemlich reichlich in Benzol, Aceton, fast gar nicht in Alkohol.

Analysen:

I. 0,6521 g benzolhaltige Substanz verloren bei 120° 0,1437 g Benzol = 22,03 %.

Berechnet für ($C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2\,C_6H_6$)	Gefunden
Benzol 22,22 %	22,03 %.

II. 0,2205 g benzolfreie Substanz gaben 0,4784 g Kohlensäure = 59,13 % Kohlenstoff und 0,113 g Wasser = 5,67 % Wasserstoff.

III. 0,1023 g benzolfreie Substanz ergaben 0,1294 g Bariumsulfat = 17,30 % Schwefel.

Berechnet für $(C_9H_{10}O_2S)_3$		Gefunden II.	Gefunden III.
C	59,34 %	59,13 %	—
H	5,49 „	5,67 „	—
S	17,58 „	—	17,30 %
O	17,58 „	—	—
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,152	10,0	0,20°
Berechnet für ($C_{27}H_{10}O_6S_3$)		Gefunden
546		532.

Die Ausbeute an α-Derivat beträgt ungefähr 15 %, die an β-Derivat 80 % vom Ausgangsmaterial.

Während Vanillin und Gentisinaldehyd nur ein Trithioderivat liefern, erhält man ohne Schwierigkeit die beiden stereoisomeren Formen bei den Methyläthern dieser Oxybenzaldehyde und dem Piperonal. Diese Versuche zeigen also wiederum, dass lediglich das Vorhandensein der nicht substituierten Hydroxylgruppe das Ausbleiben der α-Form bedingt. Nach diesen Feststellungen wurde zur Untersuchung des Einflusses anderer Substituenten geschritten.

VII. Versuche mit Cuminaldehyd.

Leitet man in eine weingeistige Cuminaldehydlösung, der $^1/_2$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, Schwefelwasserstoff, so erhält man neben geringen Mengen krystallinischer Substanz reichlich grüne ölige Massen, welche aus Kondensationsprodukten des Cuminaldehyds und polymeren Thioprodukten bestehen. Die Bildung dieser öligen Körper wird vermieden, wenn man die gut gekühlte Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 20 ccm Alkohol mit 30 ccm ebenfalls auf ca. -15^0 abgekühlter, alkoholischer Salzsäure vermischt und bei -15^0 mit Schwefelwasserstoff sättigt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein weisses, krystallinisches Produkt aus, welches merkwürdigerweise ganz aus dem α-Trithiocuminaldehyd besteht und nur geringe, ölige Beimengungen enthält. Beim Umkrystallisieren aus einer Mischung gleicher Volumina Chloroform und Alkohol erhält man lange, weisse Nadeln, welche bei 165^0 schmelzen.

Der Körper löst sich sehr leicht in Benzol, etwas schwieriger in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

Setzt man zur konzentrierten Benzollösung etwas Jod, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle des β-Körpers, welcher nachstehend beschrieben wird.

Analysen:

I. 0,1797 g Substanz gaben 0,4802 g Kohlensäure = 72,87 % Kohlenstoff und 0,1194 g Wasser = 7,38 % Wasserstoff.

II. 0,093 g Substanz gaben 0,1305 g Bariumsulfat = 19,24 % Schwefel.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}S)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	73,17 %	72,87 %	—
H	7,31 „	7,38 „	—
S	19,51 „	—	19,24 %.
	99,99 %		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,1432	10,0	0,3°
Berechnet für $(C_{30}H_{36}S_3)$		Gefunden
492		490.

Der β-Trithiocuminaldehyd konnte nie direkt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cuminaldehyd erhalten werden. Es liegt also hier die umgekehrte Erscheinung vor wie bei den Oxybenzaldehyden, aus denen direkt immer nur die β-Modifikation gewonnen werden konnte. Indessen muss bemerkt werden, dass Versuche, bei welchen ein sehr grosser Ueberschuss von alkoholischer Salzsäure angewendet wurde, im vorliegenden Falle nicht angestellt werden konnten, weil der Cuminaldehyd dabei sehr leicht Kondensationserscheinungen zeigt, welche auch bei starker Abkühlung zur Bildung von grünen, harzigen Produkten führen. Die β-Modification wurde deshalb nur durch Umlagerung des α-Trithioderivats gewonnen.

Setzt man zu Lösungen des α-Körpers in Benzol etwas Jod, so scheiden sich bei genügender Konzentration schon nach einiger Zeit, sonst bei langsamem Verdunsten des Benzols, Nadeln des β-Körpers aus, welche durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol weiter gereinigt werden. Die weissen Nadeln des reinen Körpers schmelzen bei 205°. Aus heissen, konzentrierten Benzollösungen erhält man beim Erkalten und Verdunsten Nadeln, welche drei Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Der β-Körper löst sich in allen Lösungsmitteln schwerer wie der α-Körper.

Analysen:

I. 0,653 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100—150° 0,208 g Benzol = 31,85 %.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}SC_6H_6)_3$	Gefunden
Benzol 32,23 %	31,85 %.

II. 0,2034 g benzolfreie Substanz gaben 0,5450 g Kohlensäure = 73,06 % Kohlenstoff und 0,1369 g Wasser = 7,47 % Wasserstoff.

III. 0,120g benzolfreie Substanz lieferten 0,170g Bariumsulfat = 19,41% Schwefel.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}S)_3$		Gefunden II.	III.
C	73,17%	73,06%	—
H	7,31 „	7,47 „	—
S	19,51 „	—	19,41%
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Naphtal.	g Substanz	Beob. Depr.
10,0	0,272	0,4°

Molekulargw. Berechnet für $C_{30}H_{36}S_3$	Gefunden
492	476.

VIII. Versuche mit Meta- und Paratoluylaldehyd.

Die zu nachstehenden Versuchen nötigen Toluylaldehyde wurden nach dem Etard'schen Verfahren aus den entsprechenden Xylolen und Cromylchlorid erhalten. Es wurde dabei nach der von Bornemann (Ber. XVII, 1464) gegebenen Vorschrift gearbeitet, wobei befriedigende Ausbeuten erhalten wurden.

α-Trithiometatoluylaldehyd. In 5% weingeistige Lösungen von Metatoluylaldehyd, welche mit einem gleichen Volum alkoholischer Salzsäure versetzt waren, wurde unter Kühlen Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch weisse Krystalle erhalten wurden, welche nach Lösen in heissem Benzol beim Erkalten Krystalle des später zu beschreibenden *β*-Trithioderivats lieferten. Versetzt man die von diesem Körper abfiltrierte Mutterlauge mit Alkohol, so scheiden sich, in dem Masse wie das Benzol verdunstet, Krystalle des *α*-Trithiometatoluylaldehyds aus, welche durch mehrmaliges Lösen in kaltem Benzol und vorsichtiges Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

Der α-Trithiometatoluylaldehyd bildet weisse Nadeln, welche bei 144° schmelzen. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Aether und Alkohol. Durch Jod wird er leicht in den β-Körper umgelagert.

I. 0,1732 g Substanz lieferten 0,4470 g Kohlensäure = 70,38 % Kohlenstoff und 0,0936 g Wasser = 6,00 % Wasserstoff.

II. 0,1421 g Substanz gaben 0,241 g Bariumsulfat = = 23,22 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_8S)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	70,59 %	70,38 %	—
H	5,88 „	6,00 „	—
S	23,52 „	—	23,22 %
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,1596	10,0	0,27°
Berechnet für $C_{24}H_{24}S_3$		Gefunden
408		413.

Die Krystalle des β-Trithiometatoluylaldehyds, welche bei der Darstellung des α-Körpers erhalten wurden, werden mehrmals aus heissem Benzol oder einer heissen Mischung von Benzol und Aceton umkrystallisiert, wodurch weisse, glänzende Nadeln erhalten werden, welche bei 225° schmelzen. Die aus reinem Benzol erhaltenen Krystalle enthalten drei Moleküle Krystallbenzol.

Er löst sich reichlich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Aether und fast gar nicht in Alkohol.

Die Analysen ergaben:

I. 1,166 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 150° 0,4298 g Benzol = 36,86 %.

Berechnet für $(C_8H_8SC_6H_6)_3$	Gefunden
Benzol 36,44 %	36,86 %.

II. 0,1822 g benzolfreie Substanz lieferten 0,3076 g Bariumsulfat = 23,16 % Schwefel.

III. 0,221 g Substanz lieferten 0,5702 g Kohlensäure = 70,36 % Kohlenstoff und 0,1218 g Wasser = 6,1 % Wasserstoff.

Berechnet für $(C_8H_8S)_3$		Gefunden	
		II.	III.
C	70,59 %	—	70,36 %
H	5,88 „	—	6,1 „
S	23,52 „	23,16 %	—
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Napthal.	Beob. Depr.
0,212	10,0	0,38°

Molekulargw. berechnet für $C_{24}H_{24}S_3$	Gefunden
408	390.

Die Ausbeute an α-Körper beträgt $^1/_4$, die an β-Körper $^3/_4$ vom Gewichte des Ausgangsmaterials.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Paratoluylaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metatoluylaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein weisses, geschwefeltes Produkt, welches aus einem Gemenge des α- und β-Körpers besteht. Zur Trennung und Gewinnung des α-Trithioparatoluylaldehyds wird die Substanz wiederholt aus heissem Aceton umkrystallisiert. Hierbei bleibt der α-Körper in der Mutterlauge. Letztere wird mit Wasser gefällt und der ausgefallene α-Körper mehrmals aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Er stellt weisse Nadeln dar, welche bei 149—150° schmelzen.

Er löst sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. Alkohol und Aether nehmen fast nichts auf.

Jod führt den α-Körper leicht in die β-Modifikation über.

Analysen:

I. 0,2304 g Substanz lieferten 0,5937 g Kohlensäure = 70,26 % Kohlenstoff und 0,1236 g Wasser = 5,94 % Wasserstoff.

II. 0,1203 g Substanz lieferten 0,2061 g Bariumsulfat = 23,52 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_8S)_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	70,59 %	70,26 %	—
H	5,88 „	5,94 „	
S	23,52 „	—	23,52 %
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,1224	10,0	0,22°

Berechnet für $C_{24}H_{24}S_3$	Gefunden
408	389.

Den β-Trithioparatoluylaldehyd erhält man aus den heissen Acetonlösungen in glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Aus Benzol schiesst er in Nadeln mit drei Molekülen Krystallbenzol an. Ausser in Benzol und Aceton löst er sich auch leicht in Chloroform, schwerer in Aether, aber gar nicht in Alkohol.

Analysen:

I. 0,7213 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 120° 0,267 g Benzol = 37,02 %.

Berechnet für $(C_8H_8SC_6H_6)_3$	Gefunden
Benzol 36,44 %	37,02 %.

II. 0,152 g benzolfreie Substanz gaben 0,3927 g Kohlensäure = 70,47 % Kohlenstoff und 0,0827 g Wasser = 5,98 % Wasserstoff.

III. 0,1098 g benzolfreie Substanz lieferten 0,1882 g Bariumsulfat = 23,49 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_8S)_3$		Gefunden II.	Gefunden III.
C	70,59 %	70,47 %	—
H	5,88 „	5,98 „	—
S	23,52 „	—	23,49 %
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,232	10,0	0,42°
Berechnet für $(C_{24}H_{24}S_3)$		Gefunden
408		386.

Die Ausbeute an Trithioderivaten ist quantitativ. Die Menge des β-Körpers übersteigt die des α-Körpers nur wenig.

Wie aus den Versuchen mit Cuminaldehyd, Meta- und Paratoluylaldehyd hervorgeht, gelingt es in allen drei Fällen, α- und β-Trithioaldehyde zu gewinnen. Die in den Benzolkern eingetretenen Alkylgruppen verhindern die Bildung der α-Trithioderivate also nicht, sie begünstigen aber das Auftreten von polymeren Thioaldehyden, welche bei den Oxybenzaldehyden so gut wie gar nicht entstehen. Der Bildung dieser Produkte kann bei den Homologen des Benzaldehyds durch die Gegenwart einer grösseren Menge alkoholischer Salzsäure entgegengewirkt werden.

Nach diesen mit verschiedenen Homologen des Benzaldehyds gewonnenen Resultaten wurde zum Studium der Trithioderivate von Halogensubstitutionsprodukten des Benzaldehyds übergegangen.

IX. Versuche mit Ortho- und Para-brombenzaldehyd.

Die Brombenzaldehyde wurden ebenfalls nach dem Etard'schen Verfahren aus Ortho- und Para-bromtoluol gewonnen. Hierbei wurde im wesentlichen nach der von Bornemann für die Toluylaldehyde gegebenen Vorschrift gearbeitet. Da die Einwirkung des Chromylchlorids auf die bromhaltigen Toluole langsamer eintritt, als es bei den Xylolen der Fall ist, fand ich es zweckmässig, statt der von Bornemann vorgeschriebenen Lösungen von 15% solche von 25—30% an Bromtoluolen und Chromylchlorid zu verwenden. Werden die Arbeiten im Sommer ausgeführt, so ist Kühlen des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser nötig. Die Brombenzaldehyde sind auf diesem Wege noch nicht erhalten worden. Zur Herstellung klei-

nerer Mengen dieser Aldehyde ist die Methode nur zu empfehlen.

α-Trithioorthobrombenzaldehyd. Behandelt man stark alkoholisch salzsaure Lösungen von Orthobrombenzaldehyd mit Schwefelwasserstoff, so erhält man neben krystallinischen Abscheidungen stets auch ölige Produkte, deren Bildung selbst dann nicht völlig verhindert wird, wenn in die gekühlte Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas eingeleitet werden. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet. Die reichlich abgeschiedenen Krystalle, welchen ölige Produkte beigemengt sind, werden abgesaugt und mit heissem Alkohol, welchem 5—10 % Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Die heissen Lösungen werden mit Tierkohle behandelt und zum Verdunsten bei Seite gestellt. Wenn das Chloroform und der grösste Teil des Alkohols verdunstet sind, erhält man durch Fällen mit Wasser weisse, krystallinische Abscheidungen des *α*-Körpers, welche zur weiteren Reinigung noch mehrmals derselben Behandlung unterzogen werden.

Der *α*-Trithioorthobrombenzaldehyd stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 75° schmilzt. Es löst sich nur wenig in Alkohol, reichlicher in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Setzt man zur konzentrierten Benzollösung wenig Jod, so scheiden sich nach kurzer Zeit Nädelchen des *β*-Trithioderivates aus.

Analysen:

I. 0,2412 g Substanz lieferten 0,3675 g Kohlensäure = 41,54 % Kohlenstoff und 0,064 g Wasser = 2,94 % Wasserstoff.

II. 0,1203 g Substanz lieferten 0,1371 g Bariumsulfat = 15,62 % Schwefel und 0,1121 g Bromsilber = 39,56 % Brom.

Berechnet für $(C_7H_5BrS)_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	41,79 %	41,54 %	—
H	2,48 „	2,94 „	—
S	15,92 „	—	15,62 %
Br	39,80 „	—	39,56 „
	99,99		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,221	10,0	0,26°

Berechnet für $(C_{21}H_{15}Br_3S_3)$	Gefunden
603	595.

Der in heissem Alkohol unlösliche Teil des Thioprodukts, welcher bei der Darstellung des α-Körpers erhalten wurde, wird in heissem Benzol aufgenommen. Aus der erkaltenden Benzollösung scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt werden. Der reine β-Trithioorthobrombenzaldehyd schmilzt bei 155°. Die Krystallnadeln, welche aus der heissen Benzollösung anschiessen, enthalten ein Molekül Krystallbenzol.

Der β-Körper ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, reichlicher in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol.

Die Analysen ergaben:

I. 0,402 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100° 0,0486 g Benzol = 12,08 %.

Berechnet für $(C_7H_5BrS)_3 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol 11,45 %	12,08 %

II. 0,213 g Substanz (benzolfrei) gaben 0,3232 g Kohlensäure = 41,36 % Kohlenstoff und 0,0582 g Wasser = 3,04 % Wasserstoff.

III. 0,2093 g Substanz (benzolfrei) gaben 0,2415 g Bariumsulfat = 15,81 % Schwefel und 0,195 g Bromsilber = 39,60 % Brom.

Berechnet für $(C_7H_5BrS)_3$		Gefunden II.	Gefunden III.
C	41,79 %	41,36 %	—
H	2,48 „	3,04 „	—
Br	39,80 „	—	39,60 %
S	15,92 „	—	15,81 „
	99,99		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,1802	10,0	0,21°

Berechnet für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$	Gefunden
603	600.

Die Ausbeuten an α- und β-Produkt sind nicht quantitativ, weil bei der Reinigung namentlich des α-Körpers erhebliche Verluste nicht zu vermeiden sind.

Beim Schwefeln von 5% stark alkoholisch salzsauren Lösungen von Parabrombenzaldehyd erhält man ein weisses, krystallinisches Thioprodukt mit geringen öligen Beimengungen, welches abgesaugt, getrocknet und mit kaltem Benzol digeriert wird. Hierbei löst sich nur der in Benzol leicht lösliche α-Trithioparabrombenzaldehyd, während der β-Körper zurückbleibt. Die Benzollösung giebt nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten Nadeln des α-Körpers, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt werden: kleine, weisse Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, reichlicher in Aceton, leicht in Chloroform und Benzol. Jod lagert den α-Körper sehr leicht in den β-Trithioaldehyd um.

Analysen:

I. 0,1731 g Substanz lieferten 0,2632 g Kohlensäure = 41,42% Kohlenstoff und 0,0464 g Wasser = 2,94% Wasserstoff.

II. 0,113 g Substanz gaben 0,130 g Bariumsulfat = 15,75% Schwefel und 0,1049 g Bromsilber = 39,46% Brom.

Berechnet für $(C_7H_5BrS)_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	41,79%	41,42%	—
H	2,48 „	2,94 „	—
S	15,92 „	—	15,75%
Br	39,80 „	—	39,46 „
	99,99		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,154	10,0	0,183°

Berechnet für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$	Gefunden
603	589.

Bei der Darstellung des α-Körpers bleibt ein in kaltem Benzol unlöslicher, weisser Rückstand, welcher aus fast reinem β-Trithioparabrombenzaldehyd besteht. Er wird zur weiteren Reinigung aus heissem Benzol umkrystallisiert und bildet dann weisse, glänzende Nädelchen, welche ein Molekül Krystallbenzol enthalten. Sie schmelzen bei 203°.

Der β-Körper ist in Alkohol unlöslich, schwer in kaltem Chloroform, reichlicher in heissem. Auch Aceton und Benzol nehmen in der Kälte nicht viel davon auf.

Die Analysen ergaben:

I. 0,3775 g benzolhaltige Substanz verloren bei 100 bis 120° 0,0452 g Benzol = 11,97 %.

Berechnet für $(C_7H_5BrS)_3 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol 11,45 %	11,97 %

II. 0,1631 g Substanz lieferten 0,2483 g Kohlensäure = 41,50 % Kohlenstoff und 0,0436 g Wasser = 2,94 % Wasserstoff.

III. 0,1090 g Substanz lieferten 0,1252 g Bariumsulfat = 15,68 % Schwefel und 0,1014 g Bromsilber = 39,54 % Brom.

	Berechnet für $(C_7H_5SBr)_3$	Gefunden II.	Gefunden III.
C	41,79 %	41,50 %	—
H	2,48 „	2,94 „	—
S	15,92 „	—	15,68 %
Br	39,80 „	—	39,54 „
	99,99.		

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtalin	Beob. Depr.
0,113	10,0	0,13°
Berechnet für $C_{21}H_{15}S_3Br_3$		Gefunden
603		608.

Die Ausbeute an α-Körper beträgt circa $^1/_5$ des geschwefelten Produkts; $^4/_5$ sind β-Körper.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dass der Eintritt von einem Halogen in den Benzolkern auf die

Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde ohne Einfluss ist. Bei den Brombenzaldehyden tritt in noch höherem Masse wie bei den Homologen des Benzaldehyds die Neigung zur Bildung öliger polymerer Verbindungen hervor, die auch hier durch entsprechende Vermehrung der alkoholischen Salzsäure hintangehalten werden kann.

C. L. Jackson und J. H. White haben schon früher versucht, aus Brombenzaldehyden geschwefelte Produkte zu erhalten. Da sie hierbei ohne Kondensationsmittel arbeiteten, so erzielten sie rötlich weisse Firnisse polymerer Substanzen, welche ihnen die Lust zu weiteren Untersuchungen benahmen (Berichte XI, 1042). Diese polymeren Körper führt Jod leicht in die β-Trithioderivate über.

X. Versuche mit Nitroaldehyden.

Nachdem bei der Untersuchung der Trithioderivate von Aldehyden mit positiven[1]) Substituenten jeweils die α- und β-Form erhalten worden war, während die nicht substituierte saure Hydroxylgruppe immer ein Ausbleiben der Isomerie bedingte, war es von Interesse, Aldehyde mit anderen negativen Substituenten zu schwefeln, um festzustellen, ob auch diese ein Fehlen der α-Form verursachen.

In dieser Hinsicht kamen in erster Linie Nitroaldehyde in Betracht und schienen die Nitrobenzaldehyde, welche leicht rein zu erhalten sind, ein geeignetes Ausgangsmaterial zu bieten.

Bertagnini hat schon früher aus dem Metanitrobenzaldehyd einen in heissem Wasser schmelzenden Thioaldehyd dargestellt, welcher lauchartig roch, aber nicht weiter gereinigt werden konnte, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. (Ann 79, 269). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Metanitrobenzaldehydlösung erhielt ich denselben Körper. Er schmolz nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol bei 85°.

1) Als solche kommen hier offenbar auch die Halogenatome in Betracht; es erinnert dieses Verhalten an die bei der Substitution der Halogenderivate des Benzols gemachten Erfahrungen.

Wirkt Schwefelwasserstoff auf 5 % alkoholische Metanitrobenzaldehydlösungen, welchen $^1/_{10}$—$^5/_{10}$ ihres Volums alkoholische Salzsäure zugesetzt wurde, bei niederer Temperatur ein, so fallen nach kurzer Zeit weisse bis gelbe Thioprodukte aus. Sie schmelzen bei 180—190°, machen aber eine weitere Reinigung durch ihre Unlöslichkeit unmöglich.

Versuche mit Orthonitrobenzaldehyd ergaben dasselbe Resultat. Da auch die Analysen dieser Produkte keine gut stimmenden Werte lieferten, so wurde von weiteren Versuchen mit diesen Körpern abgesehen, bei welchen alle Reinigungsverfahren, weil keine passenden Lösungsmittel gefunden wurden, fehlschlugen.

In zweiter Linie gelangten die Thioprodukte des Nitrocuminaldehyds und Nitroanisaldehyds zur Untersuchung.

Trithiometanitrocuminaldehyd.

Der Metanitrocuminaldehyd wurde nach der Vorschrift, welche O. Widmann (Ber. XV, 166) giebt, erhalten.

Schwefelt man alkoholische Lösungen von Metanitrocuminaldehyd bei Abwesenheit oder Gegenwart von geringen Mengen alkoholischer Salzsäure, so erhält man krystallinische geschwefelte Abscheidungen, welche durch ölige Produkte verunreinigt sind. Die Bildung dieser Oele lässt sich nur dann fast ganz verhindern, wenn in die alkoholische Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas geleitet werden. Es scheidet sich dann ein gelbes krystallinisches Produkt aus, welches in heissem Alkohol aufgenommen wird. Beim Erkalten und Verdunsten des Alkohols fällt es krystallinisch wieder aus. Dieser Körper wird in Aceton aufgenommen und die Lösung mit Tierkohle möglichst entfärbt. Beim Verdunsten des Acetons erhält man kleine, weisse Nädelchen des Trithiometanitrocuminaldehyds, welche bei 118° schmelzen.

Er löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Aceton, Benzol und Chloroform.

Jod verändert die Substanz nicht, wodurch sie als β-Trithioderivat charakterisiert ist.

I. 0,2063 g Substanz lieferten 0,0136 g Stickstoff = 6,59 %.

II. 0,200 g Substanz gaben 0,420 g Kohlensäure = 57,25 % Kohlenstoff und 0,095 g Wasser = 5,25 % Wasserstoff.

III. 0,0848 g Subtanz lieferten 0,0945 g Bariumsulfat = 15,2 % Schwefel.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO_2S)_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,42 %	—	57,25 %	—
H	5,26 „	—	5,25 „	—
N	6,69 „	6,59 %	—	—
S	15,31 „	—	—	15,20 %.
O	15,31 „			
	99,99.			

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,2447	10,0	0,275°
Berechnet für $(C_{30}H_{33}N_3O_6S_3)$		Gefunden
627		622.

Die α-Modifikation konnte trotz wiederholt darauf gerichteter Versuche, welche mannigfaltig variiert wurden, nicht aufgefunden werden. Es ist deshalb der Schluss zulässig, dass der Eintritt der Nitrogruppe das Entstehen des α-Körpers verhindert.

Metanitroanisaldehyd, Dinitroanisaldehyd und ihre Trithioderivate.

Der Metanitroanisaldehyd wurde nach den Angaben von Einhorn und Grabfield (Ann. 243, 370) durch Eintragen von Anisaldehyd in eine auf 0° abgekühlte Mischung von einem Molekül Salpetersäure mit der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Der so gewonnene Metanitroanisaldehyd schmilzt scharf bei 72°. Da die genannten Autoren den Schmelzpunkt desselben Körpers zu 83,5° gefunden haben, versuchte ich meinen Körper durch wiederholtes Umkrystallisieren sowohl aus heissem Wasser wie aus heissem Alkohol weiter zu reinigen, doch

wurde dadurch der Schmelzpunkt nicht verändert. Da der Schmelzpunkt des von mir dargestellten Hydrazons des Metanitroanisaldehyds mit den Angaben von Einhorn und Grabfield übereinstimmt, so bleibt der Widerspruch in den Beobachtungen des Schmelzpunkts von Metanitroanisaldehyd unaufgeklärt.

Hält man bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitrirgemisch nicht immer auf 0°, sondern lässt die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend, wenige Grade über Null steigen, so treten zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd ein, welche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen. Das Dinitroprodukt krystallisirt aus heissem Petroläther in kleinen, gelblichen Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Sie sind fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig dagegen in heissem Wasser und Petroläther. Eine Stickstoffbestimmung des Dinitroanisaldehyds ergab:

0,208 g Substanz lieferten 0,0259 g Stickstoff = 12,45 %.

Berechnet für ($C_8 H_6 O_6 N_2$)	Gefunden
N 12,38 %	12,45 %.

Wirkt Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur auf 5 % alkoholische Metanitroanisaldehydlösungen, denen $^1/_4$ bis $^1/_2$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt werden, ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes, krystallinisches Thioprodukt aus, welches in Alkohol und Aether schwer löslich ist, leicht dagegen in Benzol, Aceton und Chloroform. Verdunstet man diese Lösungen, so erhält man in keinem Falle Krystalle der geschwefelten Substanz, sondern Oele, welche erst erhärten, wenn jede Spur des Lösungsmittels verflüchtigt ist. Die Reinigung gelingt durch mehrmaliges Aufnehmen in Aceton und Fällen mit Alkohol. Der Trithiometanitroanisaldehyd stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar, welches bei 108° schmilzt.

Gegen Jod ist der Körper beständig, weshalb er als β-Modifikation aufzufassen ist.

Analysen:

I. 0,2346 g Substanz lieferten 0,4148 g Kohlensäure = 48,21 % Kohlenstoff und 0,0817 g Wasser = 3,87 % Wasserstoff.

II. 0,213 g Substanz lieferten 0,0153 g Stickstoff = 7,18 %.

III. 0,1452 g Substanz lieferten 0,169 g Bariumsulfat = 15,90 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_7O_3SN)_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,73 %	48,21 %	—	—
H	3,56 „	3,87 „	—	—
O	24,36 „	—	—	15,90 %
S	16,24 „	—	7,18 %	—
N	7,10 „			
	99,99.			

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal.	Beob. Depr.
0,1057	10,0	0,125°
Berechnet für $(C_{24}H_{21}O_9S_3N_3)$		Gefunden
591		591.

Ein isomeres Trithioderivat konnte auch hier nicht aufgefunden werden.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanisaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metanitroanisaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein gelbliches, krytsallinisches Produkt, welches gerade so schwierig krystallisiert, wie der Trithiometanitroanisaldehyd. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Lösen in Aceton und Fällen mit Alkohol. Das gelbliche, krystallinische Pulver des Trithiodinitroanisaldehyds schmilzt bei 188°. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether. Auch er stellt ein β-Trithioderivat dar, da er durch Jod nicht verändert wird. Ein isomerer Aldehyd war nicht zu erhalten.

Analysen:

I. 0,214 g Substanz gaben 0,3105 g Kohlensäure = 39,53 % Kohlenstoff und 0,057 g Wasser = 2,66 % Wasserstoff.

II. 0,2030 g Substanz lieferten 0,0235 g Stickstoff = 11,57 %.

III. 0,113 g Substanz gaben 0,1095 g Bariumsulfat = 13,27 % Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_6O_5N_2S)_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39,68 %	39,53 %	—	—
H	2,47 „	2,66 „	—	—
O	33,05 „	—	—	—
S	13,22 „	—	—	13,27 %.
N	11,57 „	—	11,57 %	—
	99,99.			

Wie vorstehende Versuche ergeben haben, bewirkt auch die Nitrogruppe ein Aufhören der Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde, was im Einklange mit den bei den Oxybenzaldehyden gemachten Erfahrungen steht, insofern als die Nitrogruppe, wie die Phenylhydroxylgruppe, saure Eigenschaften besitzt.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Resultate.

1. Substituierte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein Ausbleiben der niedriger schmelzenden α-Form bewirken, so dass von ihnen jeweils nur ein — Trithioderivat, welches der β-Modifikation entspricht, zu erhalten ist. Wird der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe durch Methylieren oder Benzylieren aufgehoben, so entstehen wieder beide stereoisomere Trithioderivate. Wird dagegen das Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe durch das ebenfalls saure Benzoylradikal ersetzt, so bildet sich wieder nur ein β-Trithioderivat.

2. Die aus den Phenolaldehyden sich bildenden Trithioaldehyde gehören thatsächlich der β-Reihe, d. h. der „cis-trans"-Konfiguration an.

3. Alle α-Trithioaldehyde lassen sich durch Jod in die β-Trithioderivate umlagern.

4. Die Trithioderivate bilden sich im allgemeinen leichter bei den Phenolaldehyden und den aromatischen Aldehyden, welche negative Substituenten im Benzolkern enthalten (d. h. es ist bei ihnen weniger Kondensationsmittel erforderlich), als die Trithioaldehyde derjenigen Abkömmlinge des Benzaldehyds, in welchen sich positive Substituenten befinden. Wenn negative Substituenten vorhanden sind, entstehen in einzelnen Fällen auch Trithioaldehyde

bei Abwesenheit von Kondensationsmitteln, während sonst unter solchen Bedingungen immer nur hochpolymere Thioaldehyde gebildet werden.

Um einen Ueberblick über die bis jetzt dargestellten Trithioaldehyde und ihre Isomerien zu gewähren, habe ich diese Körper in nachstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher diejenigen Trithioderivate mit einem Stern bezeichnet sind, die schon früher beschrieben wurden.

Tabelle aller bekannten Trithioaldehyde.

Aldehyd	Trithioderivate. Schmelzpunkt des α	Trithioderivate. Schmelzpunkt des β	Bemerkung betr. Krystallbenzol etc.
*Formaldehyd	216°		Nur eine Form möglich
*Acetaldehyd	101°	125°	Kein Krystallbenzol
*Benzaldehyd	167°	225°	β 1 Mol. Benzol oder Thiophen
*Furfurol	128°	229°	β ohne Benzol
*Zimmtalkohol	167°	213°	β ohne Benzol
*Salicylaldehyd	—	210°	β 3 Mol. Krystallalkohol
*Benzoylsalicylaldehyd	—	218°	β ohne Benzol
*Methylsalicylaldehyd	157°	224°	β 1 Mol. Benzol
*Isobutylsalicylaldehyd	142°	163°	β 1 Mol. Benzol
*Metoxybenzaldehyd	—	212°	β 3 Mol. Krystallalkohol
*Benzoylmetoxybenzaldehyd	—	146°	β ohne Krystallbenzol
*Methylmetoxybenzaldehyd[1])	—	147°	β 2 Mol. Benzol
*Paroxybenzaldehyd	—	215°	β { 3 Mol. Alkohol 2 Mol. Benzol
*Benzoylparoxybenzaldehyd	—	225°	ohne Benzol
*Anisaldehyd	127°	183°	β 1 Mol. Benzol
Benzylparoxybenzaldehyd	127°	198–99°	β 2 Mol. Benzol
Vanillin	—	235–37°	2 Mol. Benzol
Benzoylvanillin	—	164°	ohne Benzol
Methylvanillin	168°	220°	β { 2 Mol. Benzol 2 Mol. Thiophen
Piperonal	183°	236°	β 3 Mol. Benzol
Gentisinaldehyd	—	190°	2 Mol. Krystallalkohol
Dimethylgentisinaldehyd	95–96°	180°	2 Mol. Benzol
Cuminaldehyd	165°	205°	β 3 Mol. Benzol
Metatoluylaldehyd	144°	225°	β 3 Mol. Benzol
Paratoluylaldehyd	149–50°	180°	β 3 Mol. Benzol
Orthobrombenzaldehyd	75°	155°	β 1 Mol. Benzol
Parabrombenzaldehyd	174°	203°	β 1 Mol. Benzol
Metanitrocuminaldehyd	—	118°	ohne Krystallbenzol oder Alkohol
Metanitroanisaldehyd	—	108°	ohne Krystallbenzol oder Alkohol
Dinitroanisaldehyd	—	188°	ohne Krystallbenzol oder Alkohol

1) Kopp, welcher den β-Trithiomethylmetoxybenzaldehyd zuerst beschrieb, legte auf die Isomerie der Trithioaldehyde wenig Wert und machte keine Versuche auch den α-Körper zu erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medizinischen Fakultät zu Freiburg i. Br. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Baumann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., Herbst 1894.

Emil Wörner.